

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157575

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl. C08G 61/12
C07C223/06
C07C229/44
C07C317/32
C07D333/76
C09K 11/06

(21)Application number : 06-330622

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD
SATO HISAYA

(22)Date of filing : 07.12.1994

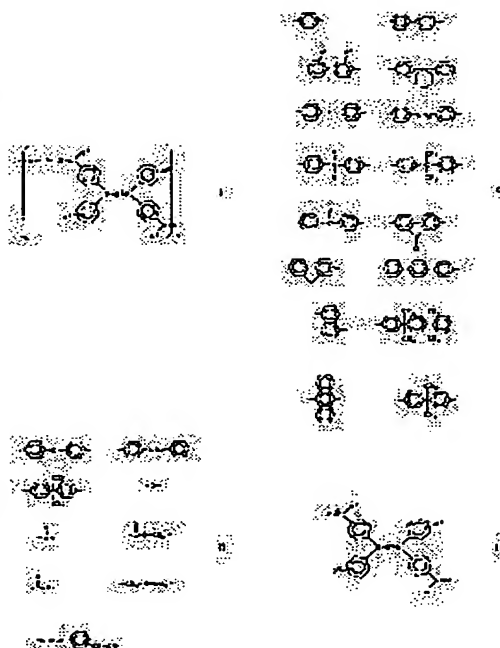
(72)Inventor : ITO YUICHI
SATO HISAYA
HAYASHI TAKAKO

(54) CARRIER TRANSPORT POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carrier transport polymer which enables a carrier layer of an org. thin-film EL element to be formed by a method using a solvent and has a Tg of 120° C or higher and improved mechanical strengths by selecting a polymer having a specific structure.

CONSTITUTION: This carrier transport polymer is represented by formula I [wherein m is the degree of polymn. ; G1 is a single bond, arylene, alkylene, alkylenedioxy, or a group selected from among groups represented by formulas II; G2 is (halogenated) alkyl; G3 is H or alkyl; G4 is a group selected from among groups represented by formulas III; and G5 is 1-12C alkyl or alkoxy]. The polymer wherein G1 is p-phenylene is esp. pref. And, the polymer pref. has a wt. average mol.wt. (by GPC) of 2,000-1,000,000, can be produced by the Wittig reaction of a dicarbonyl compd. with a phosphorus ylide, $\text{Ph}_3\text{P}+\text{C}-\text{H}_2\text{G}_1\text{C}-\text{H}_2\text{P}+\text{Ph}_3$, and can be formed into a film by spin coating or casting.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3482719

[Date of registration] 17.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-157575

(43)公開日 平成8年(1996)6月18日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/12	N L J			
C 0 7 C 223/06		7457-4H		
229/44		9450-4H		
317/32		7419-4H		
C 0 7 D 333/76				

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-330622	(71)出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22)出願日	平成6年(1994)12月7日	(71)出願人	593209792 佐藤 寿弥 東京都小金井市貫井北町3-8-6
		(72)発明者	伊藤 祐一 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72)発明者	佐藤 寿弥 東京都小金井市貫井北町3丁目8番6号
		(72)発明者	林 崇子 神奈川県横浜市緑区あかね台1-32-5
		(74)代理人	弁理士 田治米 登 (外1名)

(54)【発明の名称】 キャリア輸送性重合体

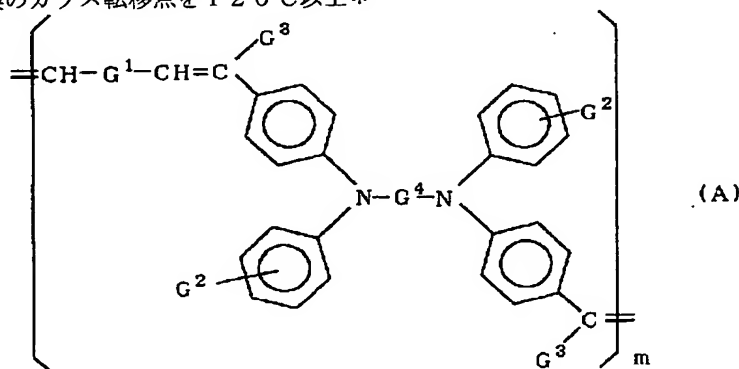
(57)【要約】

【目的】 有機薄膜EL素子のキャリア輸送層を、スピ
ンコート法やキャスト法などの溶媒を用いた成膜法で成
膜可能とし、しかも、膜のガラス転移点を120℃以上*

*とし、更に機械的強度も向上させる。

【構成】 式(A)

【化1】

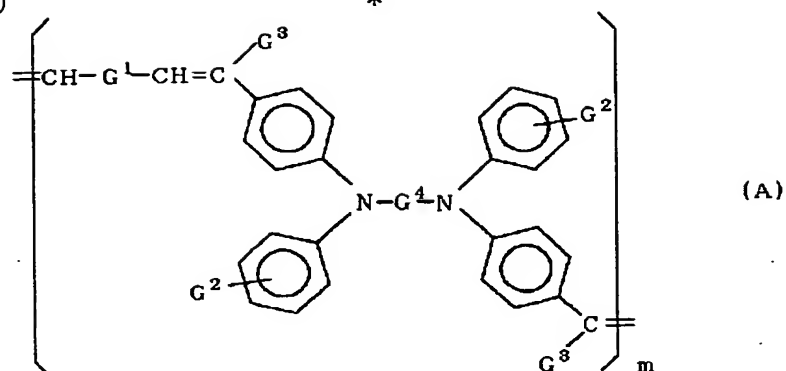


(式中、mは重合度を示す正の整数であり、G¹ は存在
しないか又はアリーレン基、アルキレン基、アルキレン
ジオキシ基などの連結基であり、G² はハロゲン置換又
は未置換アルキル基であり、G³ は水素原子又はアルキ

ル基であり、G⁴ はフェニレン基やビフェニレン基など
の連結基である。) で表される重合体から有機薄膜EL
素子の正孔注入輸送層を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (A)

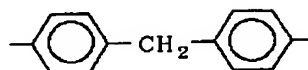
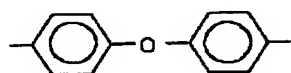


(式中、mは重合度を示す正の整数であり、 G^1 は存在しないか又はアリーレン基、アルキレン基、アルキレン※
(1)

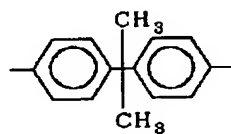
※ジオキシ基又は式 (1) ~ 式 (9)

【化 2】

(2)



(3)



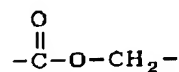
(4)



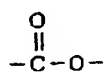
(5)



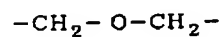
(6)



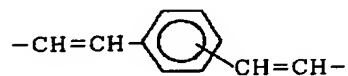
(7)



(8)



(9)



のいずれかの基であり、 G^2 はハロゲン置換又は未置換アルキル基であり、 G^3 は水素原子又はアルキル基であ

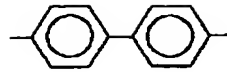
り、 G^4 は式 (10) ~ (25)

【化 3】

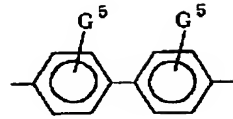
(3)

3
(10)

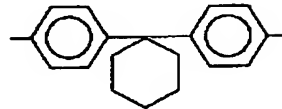
(11)



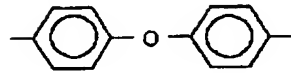
(12)



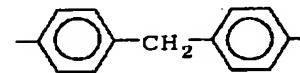
(13)



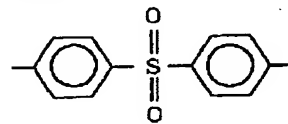
(14)



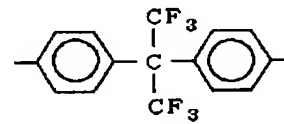
(15)



(16)

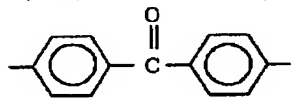


(17)

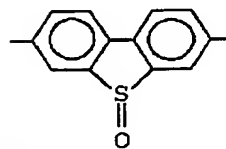


【化4】

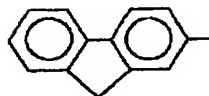
(18)



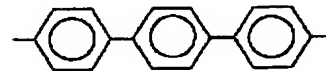
(19)



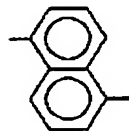
(20)



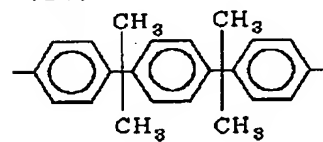
(21)



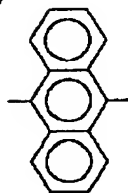
(22)



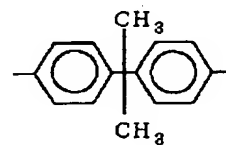
(23)



(24)



(25)

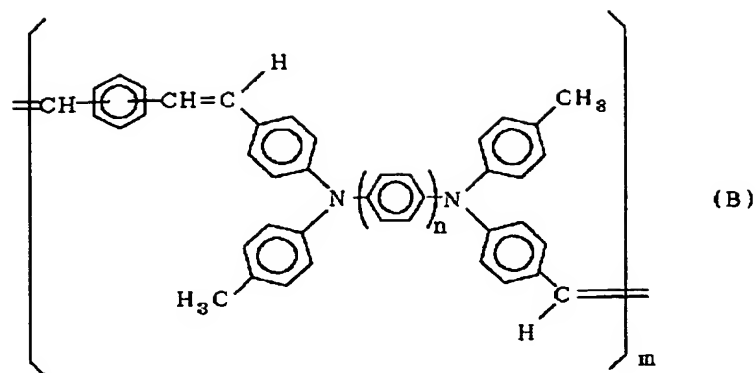


の中から選択された連結基である。ここで、 G^5 は炭素数 1～12 の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基又はアル

コキシ基である。) で表される重合体。

50 【請求項 2】 式 (B)

【化5】



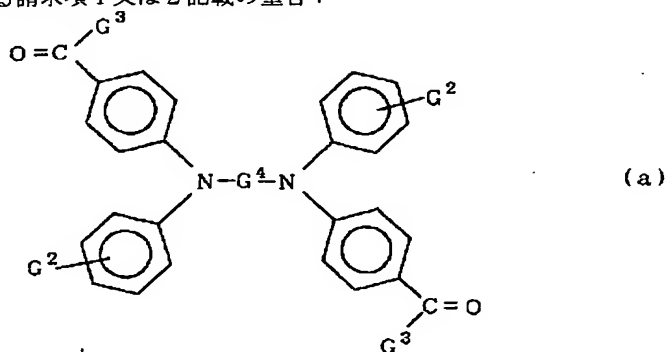
(式中、nは1又は2である)で表される請求項1記載の重合体。

* 体。

【請求項4】 式(a)

【請求項3】 GPC法で測定した数平均分子量が2000~1000000である請求項1又は2記載の重合*

【化6】

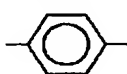


(式中、G² はハロゲン置換又は未置換アルキル基であり、G³ は水素原子又はアルキル基であり、G⁴ は式 ※

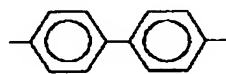
※ (10) ~ (25)

【化7】

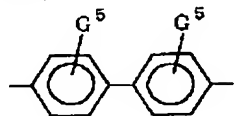
(10)



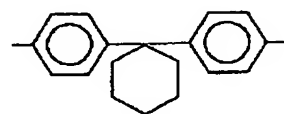
(11)



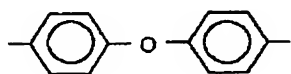
(12)



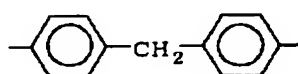
(13)



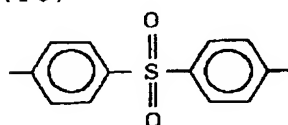
(14)



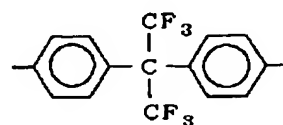
(15)



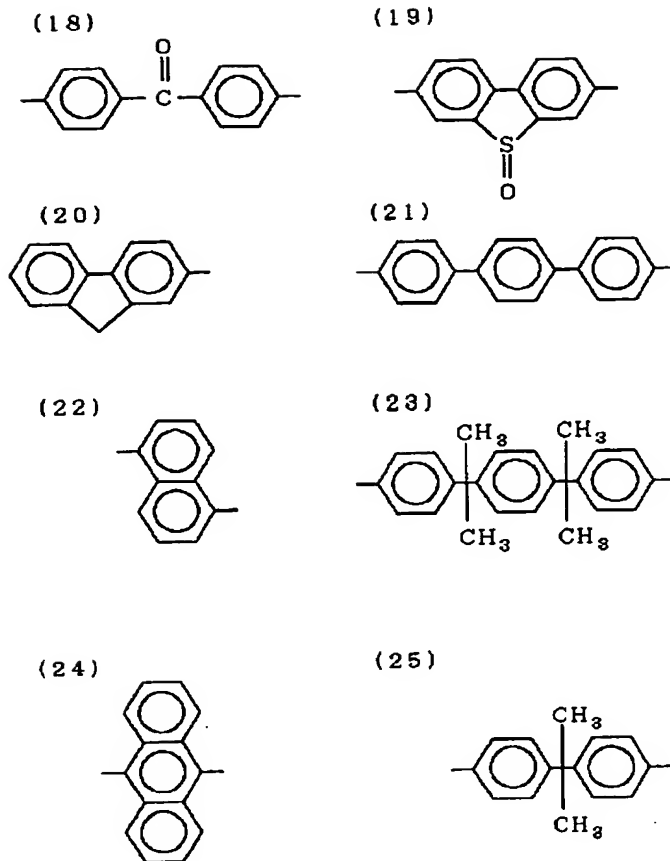
(16)



(17)



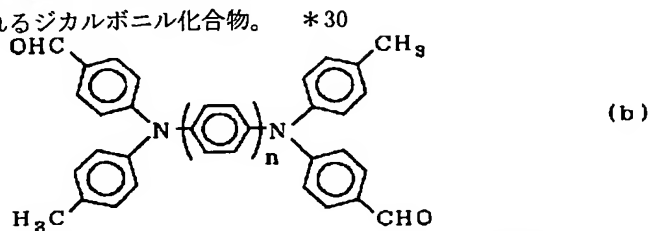
【化8】



の中から選択された連結基である。ここで、 G^s は炭素数 1~12 の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基又はアルコキシ基である。) で表されるジカルボニル化合物。

* 【請求項 5】 式 (b)

【化 9】



(式中、 n は 1 又は 2 である) で表される請求項 4 記載のジカルボニル化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機薄膜 EL (エレクトロルミネセンス) 素子や有機薄膜光電池におけるキャリア輸送性材料又は発光材料として、あるいは電子写真感光体におけるキャリア輸送性材料として有用な新規な重合体、及びそれを製造するためのモノマー化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、発光型表示素子として、イーストマン・コダック社の C. W. Tang らによって開発された直流駆動型の有機薄膜 EL 素子が、昇電圧トランス

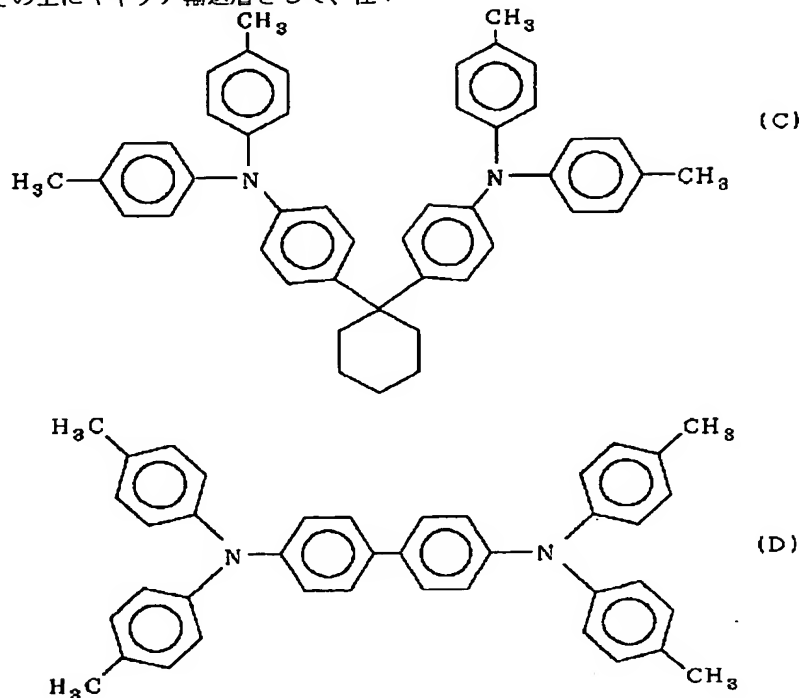
などの周辺機器が不要で表示装置全体として薄型化が可能のために注目されている。この素子の基本的な構造は、透光性絶縁基板、透光性陽極、キャリア輸送層 (有機正孔注入輸送層もしくは正孔輸送層とも称する)、有機発光層 (有機電子輸送発光層とも称する) 及び背面陰極が順次積層されたものとなっている (特開昭 59-194393 号公報、同 63-295695 号公報、App 1. Phys. Lett., 51(1987)913, J. Appl. Phys., 65(1989)3610 等)。この場合、キャリア輸送層の仕事関数を、透光性陽極の仕事関数と有機発光層の仕事関数との間になるようにする。

【0003】このような有機薄膜 EL 素子は具体的には次のように作製されている。

【0004】まず、ガラスや樹脂フィルム等の透光性絶

縁基板上に、蒸着法やスパッタ法などによりインジウムとスズとの複合酸化物（以下、ITOと略する／仕事関数4.6～5.0 eV）などの透光性導電体の薄膜を形成し、パターンニングして陽極を形成する。

【0005】次に、その上にキャリア輸送層として、仕*



で表される1, 1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン(融点(m p)=181.4～182.4℃)又はN, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(m p=120℃)等のテトラアリールジアミンの0.1 μm程度以下の厚さの薄膜を蒸着法により形成する。

【0007】次に、キャリア輸送層上に有機発光層として、仕事関数が約5.8 eVのアルミニウムオキシシニル錯体等の有機蛍光体の0.1 μm程度以下の厚さの薄膜を蒸着法により形成する。

【0008】最後に、その有機発光層上に背面陰極として、Mg:Ag、Ag:Eu、Mg:Cu、Mg:In、Mg:Sn、Al:Li等の合金材料の薄膜を共蒸着法により形成する。これにより、有機薄膜EL素子が得られる。

【0009】なお、有機発光層と背面電極との間に、電子輸送効率を向上させるために有機電子注入輸送層を形成することも提案されている(Appl. Phys. Lett., 57, 531 (1990))。この場合、ITOからなる陽極上のキャリア輸送層として、ガラス転移温度67℃で融点(m p)159～163℃のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(以下、TPDと称する)の薄膜を形成し、その上に有機発光層として、1-[4-N, N

* 仕事関数が5.0～5.8 eVの範囲内にある銅フタロシアニンあるいは式(C)又は式(D)

【0006】

【化10】

30

40

50

-ビス(*p*-メトキシフェニル)アミノスチリル]ナフタレンの薄膜を形成し、更に有機電子注入輸送層として、2-(4-ビフェニル)-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(以下、BPBDと略する)の薄膜を形成している。この態様の場合、TPD層を省略することもでき、そのときには、有機発光層がキャリア輸送層(有機正孔注入輸送発光層)としても機能する。

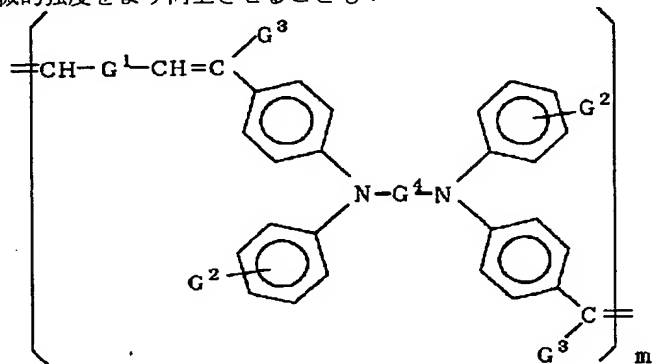
【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の有機薄膜EL素子においては、そのキャリア輸送層を銅フタロシアニンから形成する場合、銅フタロシアニンが有機溶媒に難溶性であるために、成膜コストの高い蒸着法で成膜せざるを得ず、スピンコート法などの簡便な手法を利用できないという問題があった。また、蒸着法により成膜した銅フタロシアニン薄膜は結晶性が高く、その表面が凹凸となりやすいために、素子が短絡するおそれとも否定できないという問題もあった。更に、銅フタロシアニンの可視光線領域の吸収が大きいために、有機薄膜EL素子の発光強度を低下させるという問題もあった。

【0011】これに対し、式(C)又は式(D)の化合物やTPDから有機薄膜EL素子のキャリア輸送層を蒸着法により形成すると、非晶質で平滑な薄膜が得られる。

しかし、それらのガラス転移温度 (T_g) や融点 (m_p) が比較的低いために耐熱性が不十分であるという問題があった。このため、キャリア輸送層が有機薄膜 EL 素子作製プロセスにおいて蒸着源の輻射熱等により加熱された場合、又は有機薄膜 EL 素子の駆動中のジュール熱により加熱された場合、あるいはまた、夏期 (日中) の高温の自動車内に放置された場合のように高温多湿雰囲気に放置された場合には、キャリア輸送層が隣接する他の層と融合したり、結晶化してその表面が凹凸となり、その結果、発光効率が大きく低下したり、素子が短絡し、駆動不可能となったりするおそれもあった。そこで、キャリア輸送層の構成化合物の T_g を 120°C 以上とすることが望まれていた。

【0012】更に、有機薄膜 EL 素子の安定化や陰極パターンニング時の加工性を向上させるために、上述の従来のキャリア輸送層の機械的強度をより向上させることも*



(式中、 m は重合度を示す正の整数であり、 G^1 は存在しないかしくはアリーレン基、アルキレン基、アルキレンジオキシ基又は式(1)～式(9)

*望まれていた。

【0013】本発明は、上述の従来技術の課題を解決しようとするものであり、有機薄膜 EL 素子のキャリア輸送層を、スピンコート法やキャスト法などの溶媒を用いた成膜法で成膜可能とし、しかも、キャリア輸送層の T_g を 120°C 以上とし、更に機械的強度も向上させることを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、有機薄膜 EL 素子のキャリア輸送層として、特定の重合体を使用することにより、上述の目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0015】即ち、本発明は、式 (A)

【0016】

【化11】

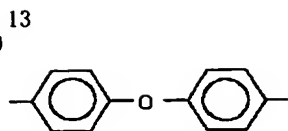
【0017】

【化12】

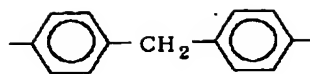
(8)

14

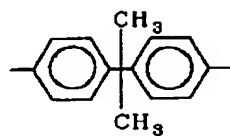
(1)



(2)



(3)



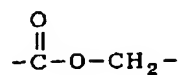
(4)



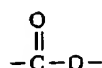
(5)



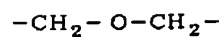
(6)



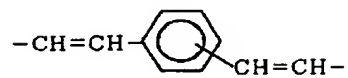
(7)



(8)



(9)



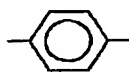
のいずれかの基であり、 G^2 はハロゲン置換又は未置換アルキル基であり、 G^3 は水素原子又はアルキル基であり、 G^4 は式 (10) ~ (25)

* 【0018】

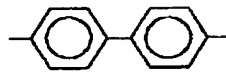
【化13】

*

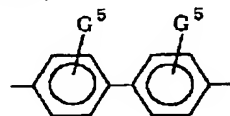
(10)



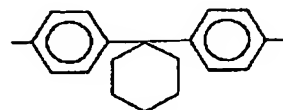
(11)



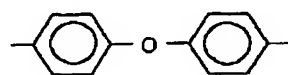
(12)



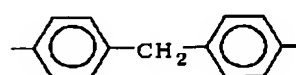
(13)



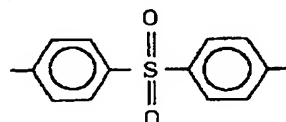
(14)



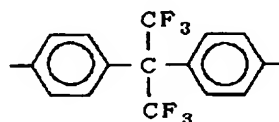
(15)



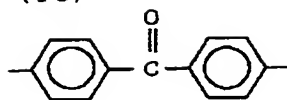
(16)



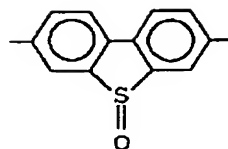
(17)



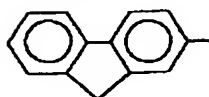
(9)

15
(18)

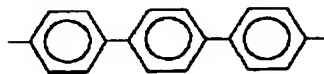
(19)



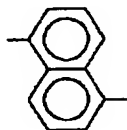
(20)



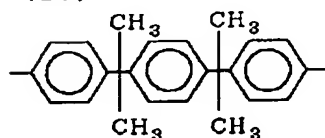
(21)



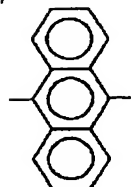
(22)



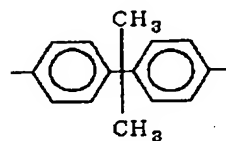
(23)



(24)



(25)



の中から選択された連結基である。ここで、 G^5 は炭素数 1~12 の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル基又はアルコキシ基である。) で表される重合体を提供する。

【0020】以下、本発明を詳細に説明する。

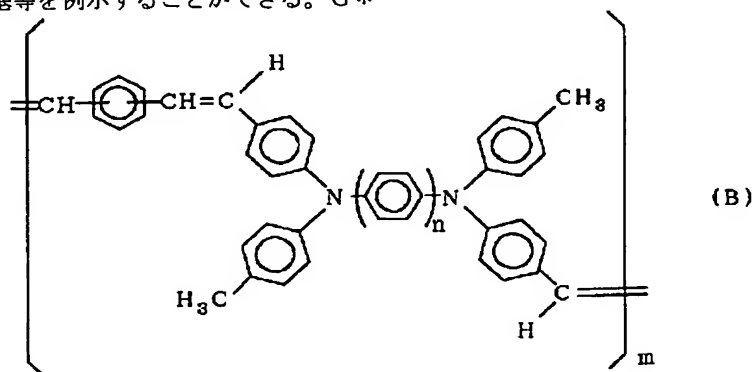
【0021】式 (A) の G^1 において、アリーレン基としてはフェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、アントリレン基等を例示でき、アルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基等を例示でき、アルキレンジオキシ基としてはメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基等を例示することができる。 G^*

*² において、ハロゲン置換アルキル基としてはトリフルオロメチル基等を例示でき、未置換アルキル基としてはメチル基、*t*-ブチル基等を例示することができる。 G^3 において、アルキル基としてはメチル基、エチル基等を例示することができる。

【0022】式 (A) の本発明の重合体の中でも、式 (B)

【0023】

【化15】



で表されるものを特に好ましく例示することができる。中でも G^1 が *p*-フェニレンであるものが好ましい。

【0024】式 (A) 又は (B) で示される重合体の数

平均分子量 (GPC法) は、成膜性や機械的強度の点から、好ましくは 2000~1000000、より好ましくは 5000~1000000 である。

17

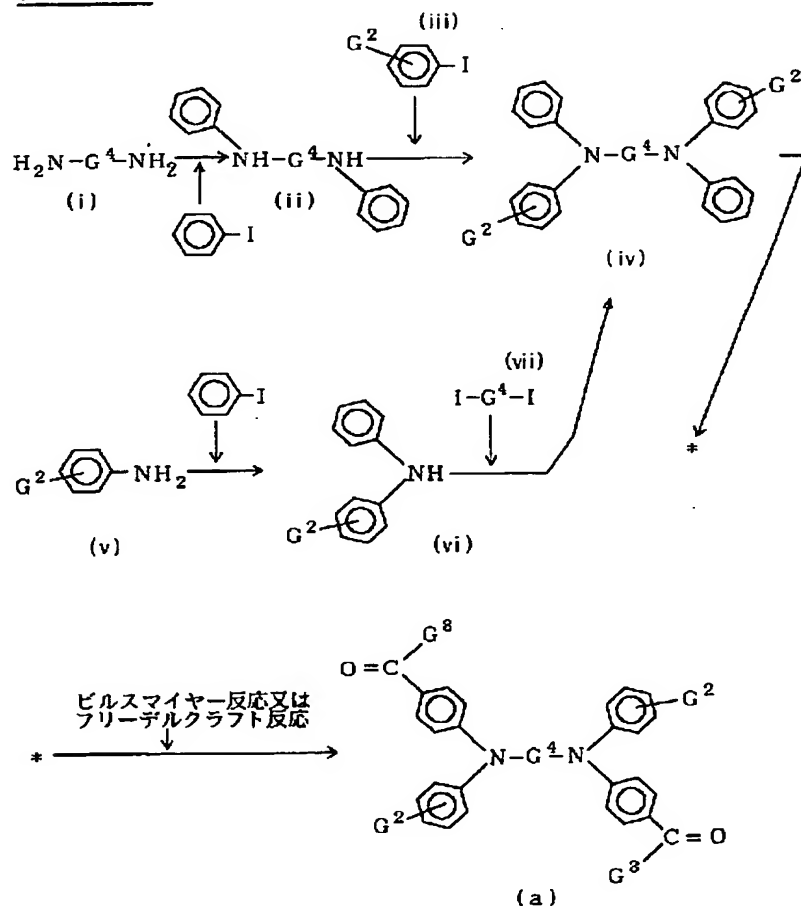
【0025】以上のように特定される本発明の重合体は、クロロホルム、トルエン等の一般の有機溶媒に溶解可能である。従って、有機溶媒を使用するスピンコート法やキャスト法等の方法により成膜できる。また、本発明の重合体は、 T_g を 120°C 以上とすることが可能であり、よって耐熱性と膜の機械的強度とを向上させることができる。

【0026】また、本発明の重合体には、分子中にキャリア輸送単位となるトリフェニルアミン類等の芳香族第3級アミンが多数含まれているので、キャリア輸送層の正孔又は電子のキャリア輸送能力を向上させることができる。更に、本発明の重合体において、そのモノマーユニット間が二重結合となっているので、 G^1 との組み合わせにより分子内の共役系を伸長させることができる。よって、本発明の重合体から形成されるキャリア輸送層のキャリア輸送能を更に向上させることができる。

【0027】なお、本発明の重合体は、可視光領域において発光（蛍光）スペクトルを有する。従って、キャリア輸送発光層、好ましくは有機正孔輸送発光層の構成材料として使用することもできる。

【0028】本発明の重合体の仕事関数を調節する必要*

反応スキーム1



18

*がある場合には、 G^2 としてトリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基等の電子吸引性基を使用することにより、仕事関数を増大させることができ、また、メチル基、メトキシ基等の電子供与基を使用することにより仕事関数を低減させることもできる。

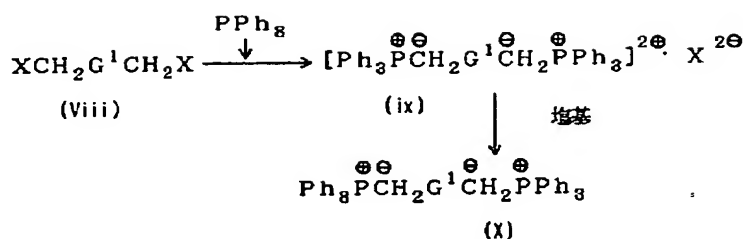
【0029】また、蛍光スペクトルのピーク波長は、 G^1 又は G^2 として、非共役又は共役度の低い基（例えば、芳香環のメタ位で接続するm-キシリレンのような基）を使用すると短波長化させることができ、共役系の連結基を使用すると長波長化することができる。このように、本発明の重合体は、仕事関数と発光（蛍光）スペクトルを高い自由度で設定することができ、優れた有機正孔注入輸送層材料もしくは有機正孔輸送発光層材料となる。

【0030】式(A)の本発明の重合体は、以下の反応スキームに示すように製造することができる。ここで、反応スキーム中の m 、 G^1 、 G^2 、 G^3 及び G^4 は、式(A)において定義された通りであり、Xはクロロ、ブromoなどのハロゲン原子である。

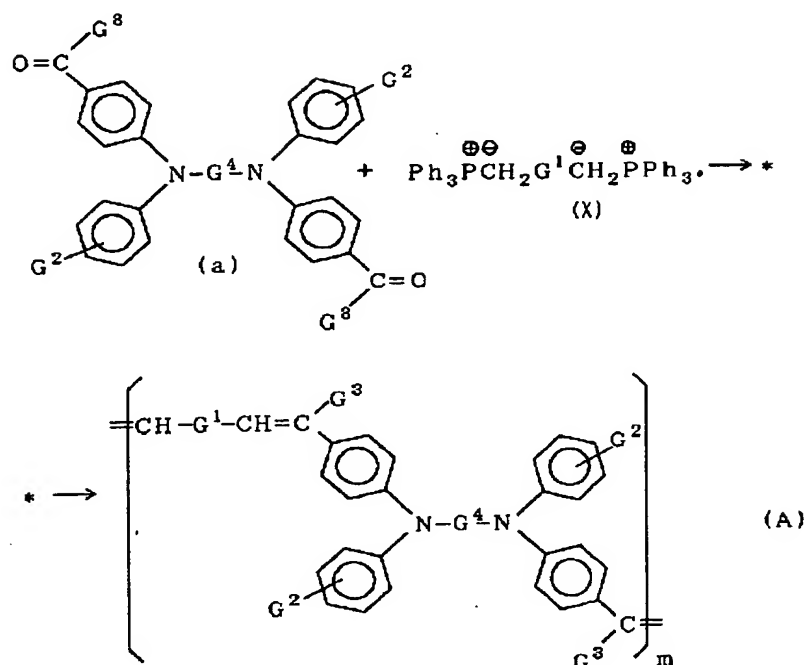
【0031】

【化16】

19
反応スキーム 2



反応スキーム 3



反応スキーム 1

まず、炭酸カリウムとCuIとの存在下で、式(i)のジアミン化合物にヨードベンゼンをテトラリン中で反応させてアミノ基にフェニル基を導入し、式(ii)のN, N'-ジフェニルジアミン化合物を製造する。

【0033】更に、同様な反応条件下で、式(ii)の化合物に式(iii)のG²置換ヨードベンゼンを反応させて式(iv)の化合物を製造する。

【0034】なお、式(iv)の化合物は、別法として、式(V)のG²置換一アミノベンゼンにヨードベンゼンを反応させて式(vi)の化合物を形成し、更に、式(vii)のジヨード化合物を反応させることにより製造することもできる。

【0035】次に、式(iv)の化合物に、ビルスマイヤー反応又はフリーデルクラフト反応を施すことにより、ホルミル基(G³=H)又はアシル基(G³=アルキル基)が導入された式(a)の化合物を製造する。

【0036】反応スキーム 2

これとは別に、式(viii)の化合物にトリフェニルホスフ

インを反応させて式(ix)のビスホスホニウム塩を形成し、更に、その式(viii)のビスホスホニウム塩にブチルリチウムやナトリウムメトキサイド等の塩基を作用させて式(x)のリンイリドを製造する。

【0037】反応スキーム 3

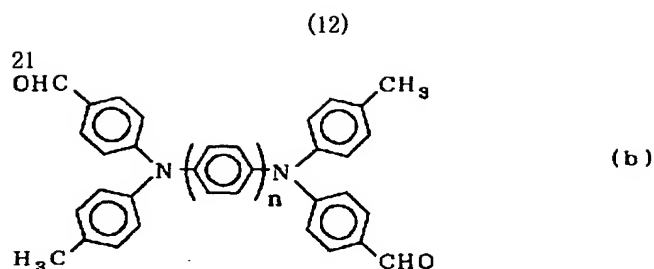
次に、式(x)のリンイリドと式(a)の化合物とをWittig反応させることにより式(A)の重合体を製造することができる。このWittig反応は、実験化学講座(第4版、第19(1)巻、57頁、丸善書店発行)の詳細な記載に準じて行うことができる。

【0038】以上、本発明の重合体を製造するために使用した式(a)の化合物は、新規な化合物であり、式(A)の化合物の製造原料として有用である。従って、この化合物も本発明の一部となる。

【0039】なお、式(A)で表される本発明の重合体の中でも式(B)の化合物は式(a)の中でも次式(b)

【0040】

【化18】



(式中、 n は1又は2である)で表されるジカルボニル化合物から製造することができる。

【0041】式(A)の本発明の重合体は、一般的な有機薄膜EL素子の正孔注入輸送層に好ましく適用することができる。例えば、スピンコート法によりITO陽極上に式(A)の本発明の重合体を成膜し、アルミニウムオキシドを有機発光層とし、AlLi合金を陰極としてEL素子を構成した場合には、 1000cd/m^2 以上の光強度の黄緑色発光を得ることができる。また、本発明の重合体からなる正孔注入輸送層を発光層としても機能させることもできる。

【0042】また、本発明の重合体をキャリア輸送層として用いた有機薄膜EL素子は、その吸収波長の光を照射することにより1V以上の光起電力を発生させることができるので、光電池に応用することもできる。例えば、本発明の重合体を用いた有機薄膜EL素子は、その有機発光層として、太陽光線の吸収に適したフタロシアニン系やペリレン系有機色素層を設けることにより太陽電池として使用することもできる。

【0043】また、本発明の重合体は、電子写真における機能分離感光体のキャリア輸送層に適用することができる。その場合には、有機系のキャリア発生材料であるペリレン系、多環キノロン系、フタロシアニン系、アゾ系等の有機色素やSe、Se-Te、CdS、アモルファスSi等の無機材料を含有するキャリア発生層(「電子写真技術の基礎と応用」、441頁(1988年)、電子写真学会編、コロナ社発行)上に、本発明の重合体からなるキャリア輸送層を形成すればよい。

【0044】

【作用】本発明の重合体は、分子中にキャリア輸送単位となるトリフェニルアミン類等の芳香族第3級アミンを多数含む。従って、本発明の重合体からキャリア輸送層を形成することにより、キャリア輸送層の正孔又は電子のキャリア輸送能力を向上させることが可能となる。更に、そのモノマーユニット間が二重結合となっているので、分子内の共役系を伸長させることができる。よって、本発明の重合体から形成されるキャリア輸送層のキャリア輸送能を更に向上させることが可能となる。

【0045】また、本発明の重合体は、一般的な有機溶剤に可溶であるため、溶媒を使用する成膜法で成膜可能となる。しかも、本発明の重合体は、高分子化しているために耐熱性が向上している。従って、有機薄膜EL素子の作製プロセス時や素子駆動時に発生するジュール熱による加熱に対しても十分な耐熱性を示すものとなる

【0046】。

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0047】実施例1

($n=1$ の式(b)の化合物[N,N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N,N'-ジ(p-トリル)-p-フェニレンジアミン]の合成)

p-トリルイジン107g(1mol)、ヨードベンゼン61.2g(0.3mol)、炭酸カリウム44.9g(0.33mol)及びCuI5.7g(0.03mol)を反応容器に仕込み、200℃で20時間攪拌しながらウルマン反応させた。反応終了後、トルエンを加え、生成した塩を濾別した。濾液から減圧蒸留によりトルエン、p-トリルイジン及びヨードベンゼンを除去した後、残渣をトルエン-ヘキサン1:1溶離液を用いてシリカゲルカラムで精製し、エタノールから再結晶させた。その結果、白色結晶としてN-フェニル-p-トリルイジン(収率65%、融点90℃)が得られた。

【0048】得られたN-フェニル-p-トリルイジン22g(120mmol)、p-ジヨードベンゼン10.3g(31mmol)、炭酸カリウム16g(116mmol)、CuI3g(16mmol)及びテトラリン100mlを、反応容器に仕込み、200℃で20時間攪拌しながらウルマン反応させた。反応終了後、トルエンを加え、生成した塩を濾別した。濾液からトルエンとテトラリンとを留去した後、溶離液としてトルエンを用いてアルミナゲルカラムで残渣を精製した。その結果、白色粉末としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(p-トリル)-p-フェニレンジアミン(収率40%、融点192.5~197℃(ホットプレート法)、ガラス転移点66℃(DTA10℃/min))が得られた。

【0049】次に、塩化ホスホリル12.27g(80mmol)を、氷冷したN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)21.05g(266mmol)に滴下し、メチレンイミニウム化合物を生成させた。

【0050】反応液の発熱が治まった後に、このメチレンイミニウム化合物を含有する反応混合液に、先に合成したN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(p-トリル)-p-フェニレンジアミン4.4g(10mmol)を20mlのDMFに溶解させた溶液を加え、80℃で5時間反応させた。その後、反応混合物を氷水中に投入し、水酸化ナトリウム水溶液で中和し加水分解させた。その状態で一晩冷蔵庫で放置して沈殿を熟成させた

後、濾過、水洗、真空乾燥し、茶色粉末として4.9 g (収率99%)の目的の化合物(N, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ジ(p-トリル)-p-フェニレンジアミン)を得た。この化合物の同定データを以下に示す。

【0051】mp: 227°C (DTA 10°C/min)

IR (KBr法): 図1 [1692 cm⁻¹ (CO伸縮)、825 cm⁻¹ (p置換ベンゼン面外変角)]

紫外-可視吸収スペクトル (1.7 × 10⁻⁵ M THF 溶液): 図2

¹³C-NMR (CDCl₃): 図3 [190.1 ppm (CHO)、20.9 ppm (CH₃)]。

【0052】実施例2

(n=2の式(b)の化合物[N, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ジ(p-トリル)-ベンジジン]の合成)

N, N'-ジフェニルベンジジン35 g (104 mmol)、p-ヨードトルエン91 g (416 mmol)、炭酸カリウム35 g (253 mmol)、CuI 1.47 g (7.7 mmol)及びテトラリン100 mlを反応容器に仕込み、200°Cで20時間、生成する水を留去しながら攪拌してウルマン反応させた。

【0053】反応終了後、トルエンを加え、生成した塩を濾別した。濾液からトルエンを留去した後、ヘキサンでヨードベンゼンを抽出除去し、溶離液としてトルエンを用いてシリカゲルカラムで残渣を精製し、更にトルエン-アセトンから再結晶させた。その結果、淡黄色粉末としてN, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ジ(p-トリル)-ベンジジン(収率57%、融点153~164.5°C (ホットプレート法))が得られた。

【0054】次に、塩化ホスホリル12.27 ml (80 mmol)を、氷冷したN, N'-ジメチルホルムアミド(DMF)21.05 g (266 mmol)に滴下し、メチレンイミニウム化合物(ビルスマイヤー錯体)を生成させた。

【0055】このメチレンイミニウム化合物を含有する反応混合液に、先に合成したN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(p-トリル)-ベンジジン5.16 g (10 mmol)を30 mlのDMFに溶解させた溶液を加え、80°Cで5時間反応させた。その後、反応混合物を氷水中に投入し、水酸化ナトリウム水溶液で中和し加水分解した。その状態で一晩冷蔵庫で放置して沈殿を熟成させた後、濾過、水洗、真空乾燥し、黄土色非晶質粉末として5.7 g (収率99%)の目的の化合物

(N, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ジ(p-トリル)-ベンジジン)を得た。この化合物の同定データを以下に示す。

【0056】IRスペクトル(KBr法): 図4 [1689 cm⁻¹ (CO伸縮)、819 cm⁻¹ (p置換ベ

ンゼンの面外変角)]

紫外-可視吸収スペクトル (1 × 10⁻⁵ M THF 溶液): 図5

¹³C-NMR (CDCl₃): 図6 [190.2 ppm (CHO)、20.1 ppm (CH₃)]。

【0057】実施例3

(n=1且つG¹=m-キシリレン基の式(B)の重合体の合成)

実施例1で得られたN, N'-ビス(4-ホルミルフェニル)-N, N'-ジ(p-トリル)-p-フェニレンジアミン1.2415 g (2.5 mmol)とm-キシリル-ビス(トリフェニルホスホニウムクロライド)

1.7491 g (2.5 mmol)とを、クロロホルム/エタノール(1/1)76 mlに溶解し、その溶液にナトリウムエトキシド(6 mmol)を加え、室温で3日間攪拌した。

【0058】その後、反応液に2%塩酸水溶液2.5 mlを加えて沈殿を生成させ、その沈殿を遠心分離した後に、クロロホルム/メタノールで再沈させた。その沈殿を濾別し、乾燥することにより、黄色粉末として目的の化合物0.42 g (収率29.6%)を得た。この化合物の同定データを以下に示す。

【0059】Tg: 153.5°C (DSCで20°C/minの昇温)

数平均分子量(ポリスチレン換算): 0.9万 (GPCで測定)

重量平均分子量(ポリスチレン換算): 2.5万 (GPCで測定)

仕事関数: 5.5 eV (石英板上のキャストフィルムを理研計器(株)製AC-1で光量1.0 nWで測定)

IRスペクトル(KBr法): 図7

紫外-可視吸収スペクトル (8.8 mg/l THF 溶液): 図8

蛍光スペクトル: 図9 (石英板上のキャストフィルムを島津RF-5000蛍光光度計で測定)。

【0060】実施例4

(n=1且つG¹=p-キシリレン基の式(B)の重合体の合成)

m-キシリル-ビス(トリフェニルホスホニウムクロライド)に代えてp-キシリル-ビス(トリフェニルホスホニウムクロライド)を1.7490 g (2.5 mmol)使用する以外は実施例3と同様の操作により、黄色粉末として0.273 g (収率19.3%)の目的の化合物を得た。この化合物の同定データを以下に示す。

【0061】ガラス転移温度: 149.4°C (DSCで20°C/minの昇温)

数平均分子量(ポリスチレン換算): 0.9万 (GPCで測定)

重量平均分子量(ポリスチレン換算): 2.3万 (GPCで測定)

仕事関数： 5. 2 eV (石英板上のキャストフィルムを理研計器 (株) 製 AC-1 で光量 749 nW で測定)

IR スペクトル (KBr 法) : 図 10

紫外-可視吸収スペクトル (5 mg/I THF 溶液) : 図 11

蛍光スペクトル : 図 12 (石英板上のキャストフィルムを島津 RF-5000 蛍光光度計で測定)。

【0062】実施例 5

($n=2$ で $G^1 = m$ -キシリレン基の式 (B) の重合体の合成)

実施例 2 で得られた N, N'-ビス (4-ホルミルフェニル) -N, N'-ジ (p-トリル) -ベンジジン 1. 4320 g (2. 5 mmol) と m-キシリル-ビス (トリフェニルホスホニウムクロライド) 1. 7491 g (2. 5 mmol) とをクロロホルム/エタノール (1/1) 76 ml に溶解し、その溶液にナトリウムエトキシド (6 mmol) を加え、室温で 3 日間撹拌した。

【0063】その後、反応液に 2% 塩酸水溶液 2. 5 ml を加えて沈殿を生成させ、その沈殿を遠心分離した後に、クロロホルム/メタノールで再沈させた。その沈殿を濾別し、乾燥することにより、黄色粉末として 0. 670 g (収率 41. 7%) の目的の化合物を得た。この化合物の同定データを以下に示す。

【0064】Tg : 180. 6°C (DSC で 20°C/min の昇温)

数平均分子量 (ポリスチレン換算) : 1. 6 万 (GPC で測定)

重量平均分子量 (ポリスチレン換算) : 3. 6 万 (GPC で測定)

仕事関数 : 5. 3 eV (石英板上のキャストフィルムを理研計器 (株) 製 AC-1 で光量 749 nW で測定)

IR スペクトル (KBr 法) : 図 13

紫外-可視吸収スペクトル (5 mg/I THF 溶液) : 図 14

蛍光スペクトル : 図 15 (石英板上のキャストフィルムを島津 RF-5000 蛍光光度計で測定)。

【0065】実施例 6

($n=2$ 且つ $G^1 = p$ -キシリレン基の式 (B) の重合体の合成)

m-キシリル-ビス (トリフェニルホスホニウムクロライド) に代えて p-キシリル-ビス (トリフェニルホスホニウムクロライド) を 1. 7492 g (2. 5 mmol) 使用する以外は実施例 5 と同様の操作により、黄色粉末として 0. 762 g (収率 47. 4%) の目的の化合物を得た。この化合物の同定データを以下に示す。

【0066】N, N'-ビス (4-ホルミルフェニル) -N, N'-ジ (p-トリル) -ベンジジン 1. 4317 g (2. 5 mmol) と p-キシリル-ビス (トリフェニルホスホニウムクロライド) 1. 7492 g (2. 50

5 mmol) をクロロホルム/エタノール (1/1) 76 ml に溶解し、6 mmol のナトリウムエトキシドを加えて室温で 2~3 日撹拌した。

【0067】その後、2% 塩酸水溶液を 2. 5 ml 加え、生じた沈殿を遠心分離後、クロロホルム/メタノールで再沈、乾燥を行い黄色粉末 0. 762 g (収率 47. 4%) を得た。この化合物の同定データを以下に示す。

【0068】Tg : 193. 6°C (DSC で 20°C/min の昇温)

数平均分子量 (ポリスチレン換算) : 2. 3 万 (GPC で測定)

重量平均分子量 (ポリスチレン換算) : 5. 0 万 (GPC で測定)

仕事関数 : 5. 5 eV (石英板上のキャストフィルムを理研計器 (株) 製 AC-1 で光量 1. 3 nW で測定)

IR スペクトル (KBr 法) : 図 16

紫外-可視吸収スペクトル (5 mg/I THF 溶液) : 図 17

20 蛍光スペクトル : 図 18 (石英板上のキャストフィルムを島津 RF-5000 蛍光光度計で測定)。

【0069】実施例 7

厚さ 1. 1 mm のガラス基板の上に、120 nm の ITO をスパッタリングで被覆して透明陽極を形成した。この陽極上に銅フタロシアニン を 15 nm 厚に真空蒸着させることにより正孔注入層を形成した。

【0070】次に、この正孔注入層上に、実施例 4 で合成した重合体のトルエン溶液をスピコートし、厚さ 40 nm の正孔輸送層を形成した。

30 【0071】次に、正孔輸送層上に有機電子輸送発光層としてアルミニウムオキシシン錯体を 50 nm 厚に蒸着させ、更に、陰極として Al と Li との合金を 20 nm 厚に蒸着させ、更に Al のみを 230 nm 厚で蒸着させることにより有機薄膜 EL 素子を作製した。

【0072】得られた有機薄膜 EL 素子は、直流電圧 16 V において 1300 cd/m² の輝度で発光した。

【0073】

【発明の効果】本発明の新規な重合体を使用することにより、有機薄膜 EL 素子や電子写真の感光体などにおいて高いキャリア輸送能と高い耐熱性とを発揮するキャリア輸送層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のジカルボニル化合物の赤外線吸収スペクトル図である。

【図 2】本発明のジカルボニル化合物の紫外-可視吸収スペクトル図である。

【図 3】本発明のジカルボニル化合物の¹³C-NMR スペクトル図である。

【図 4】本発明のジカルボニル化合物の赤外線吸収スペクトル図である。

【図 5】本発明のジカルボニル化合物の紫外-可視吸収スペクトル図である。

【図 6】本発明のジカルボニル化合物の ^{13}C -NMR スペクトル図である。

【図 7】本発明の重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

【図 8】本発明の重合体の紫外-可視吸収スペクトル図である。

【図 9】本発明の重合体の蛍光スペクトル図である。

【図 10】本発明の重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

【図 11】本発明の重合体の紫外-可視吸収スペクトル*

*図である。

【図 12】本発明の重合体の蛍光スペクトル図である。

【図 13】本発明の重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

【図 14】本発明の重合体の紫外-可視吸収スペクトル図である。

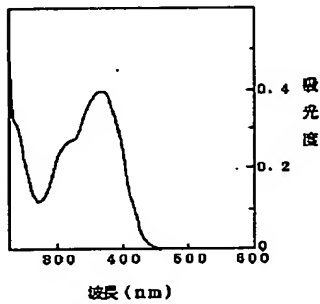
【図 15】本発明の重合体の蛍光スペクトル図である。

【図 16】本発明の重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

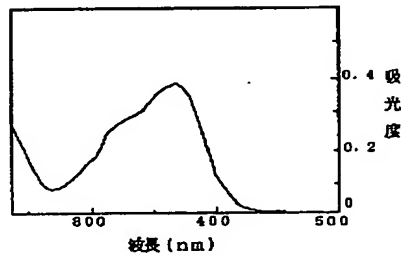
【図 17】本発明の重合体の紫外-可視吸収スペクトル図である。

【図 18】本発明の重合体の蛍光スペクトル図である。

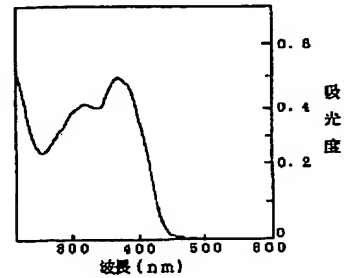
【図 2】



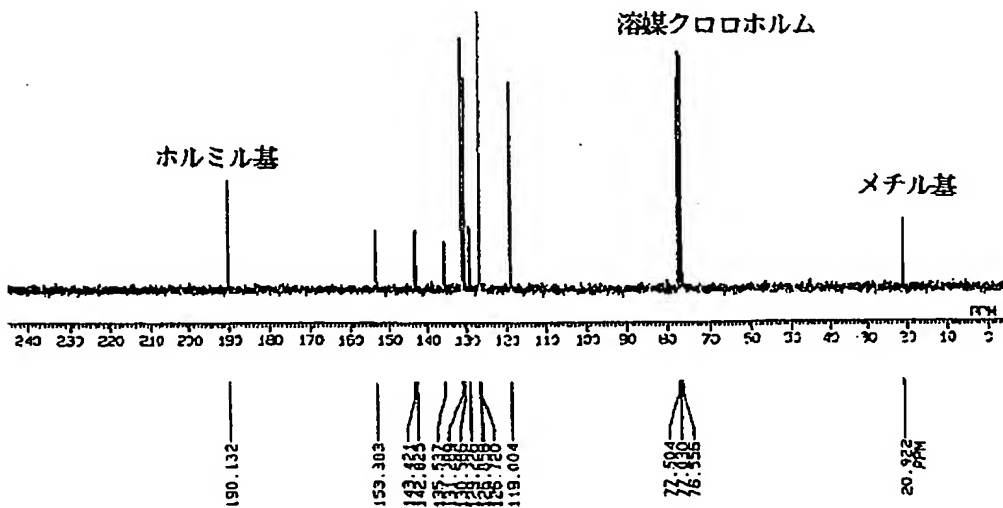
【図 5】



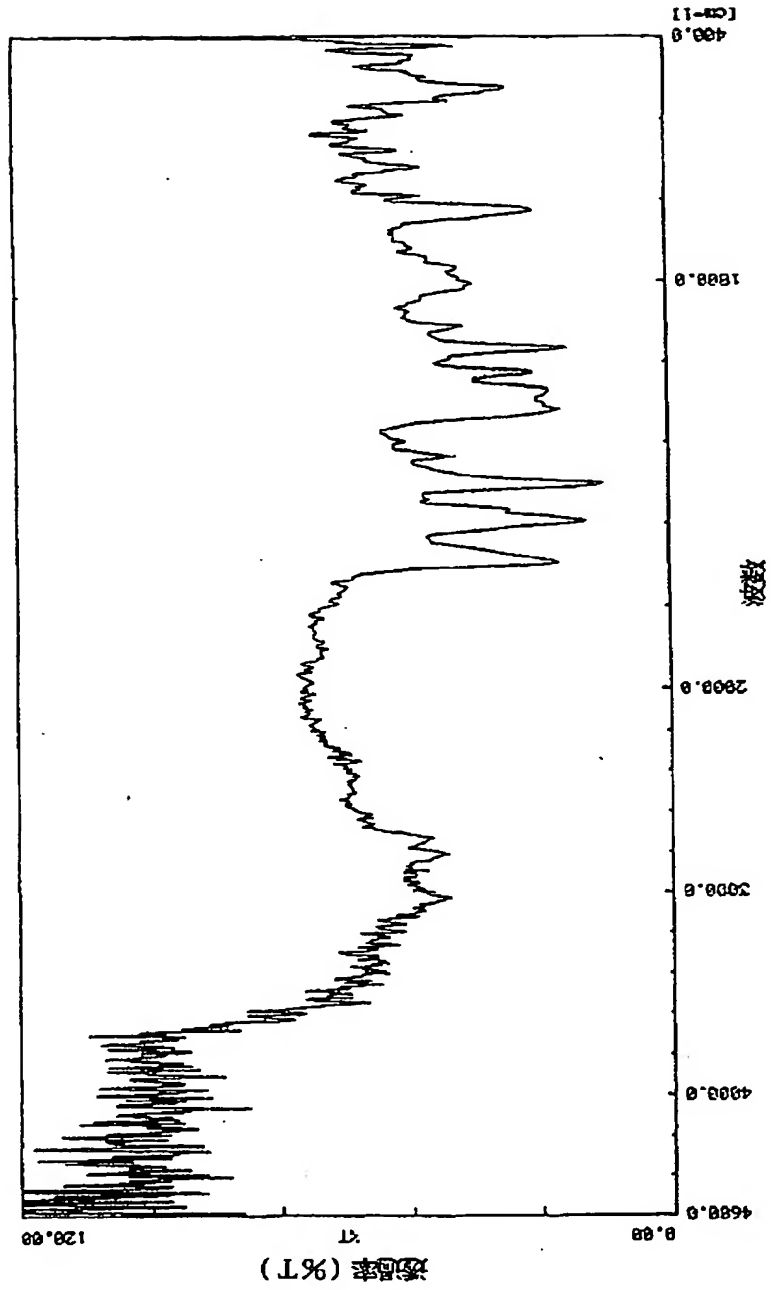
【図 8】



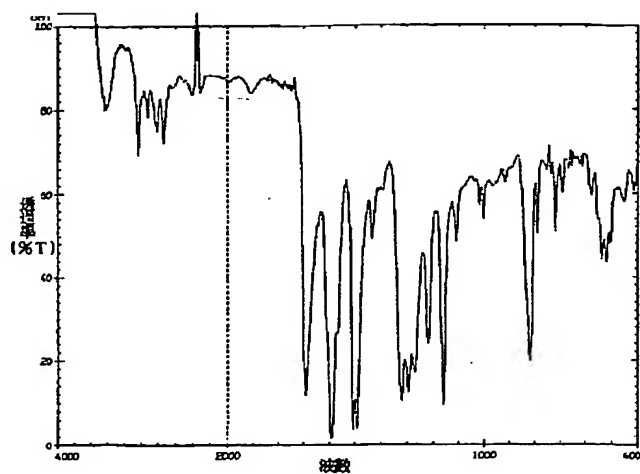
【図 3】



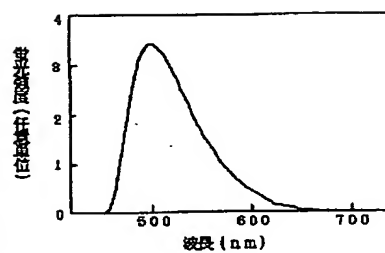
【図1】



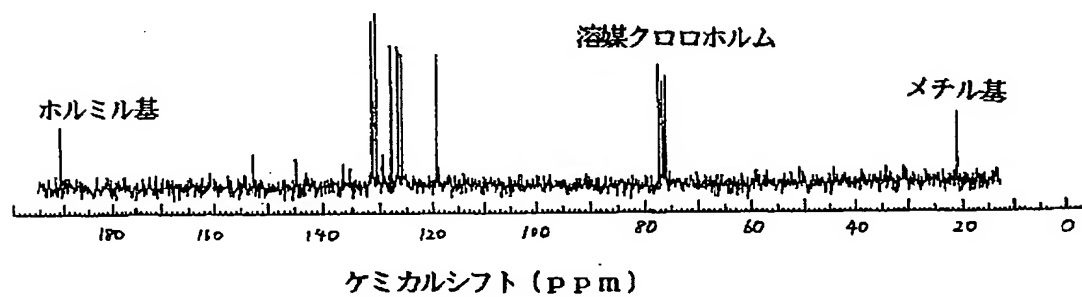
【図 4】



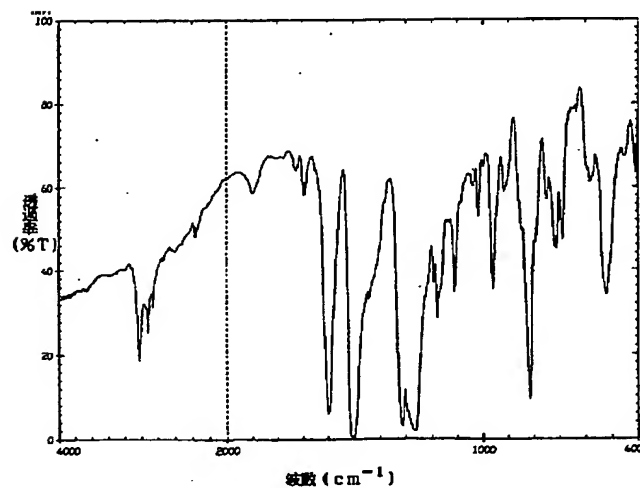
【図 9】



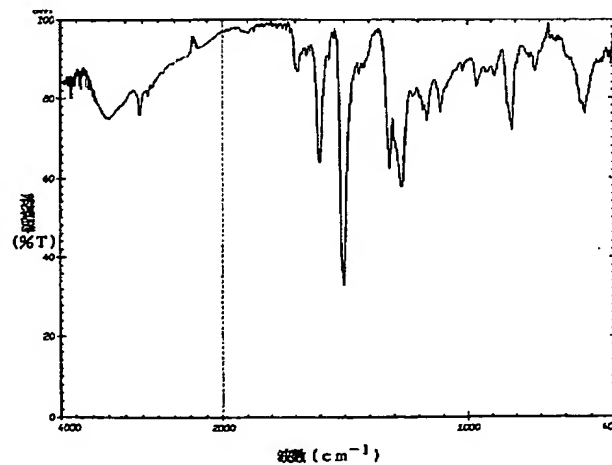
【図 6】



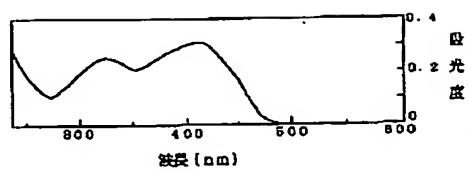
【図 7】



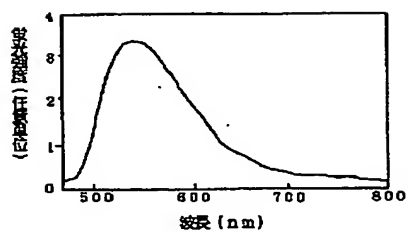
【図 10】



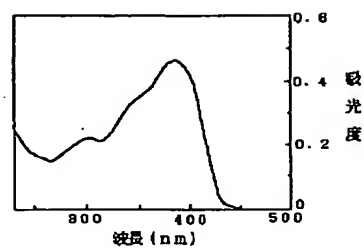
【図 11】



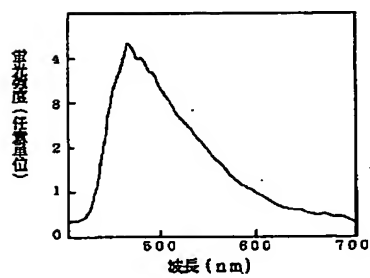
【図 12】



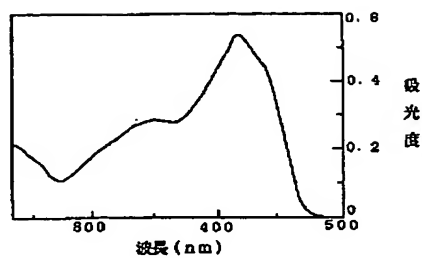
【図 14】



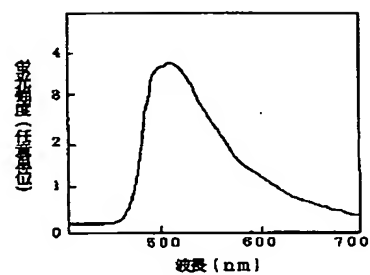
【図 15】



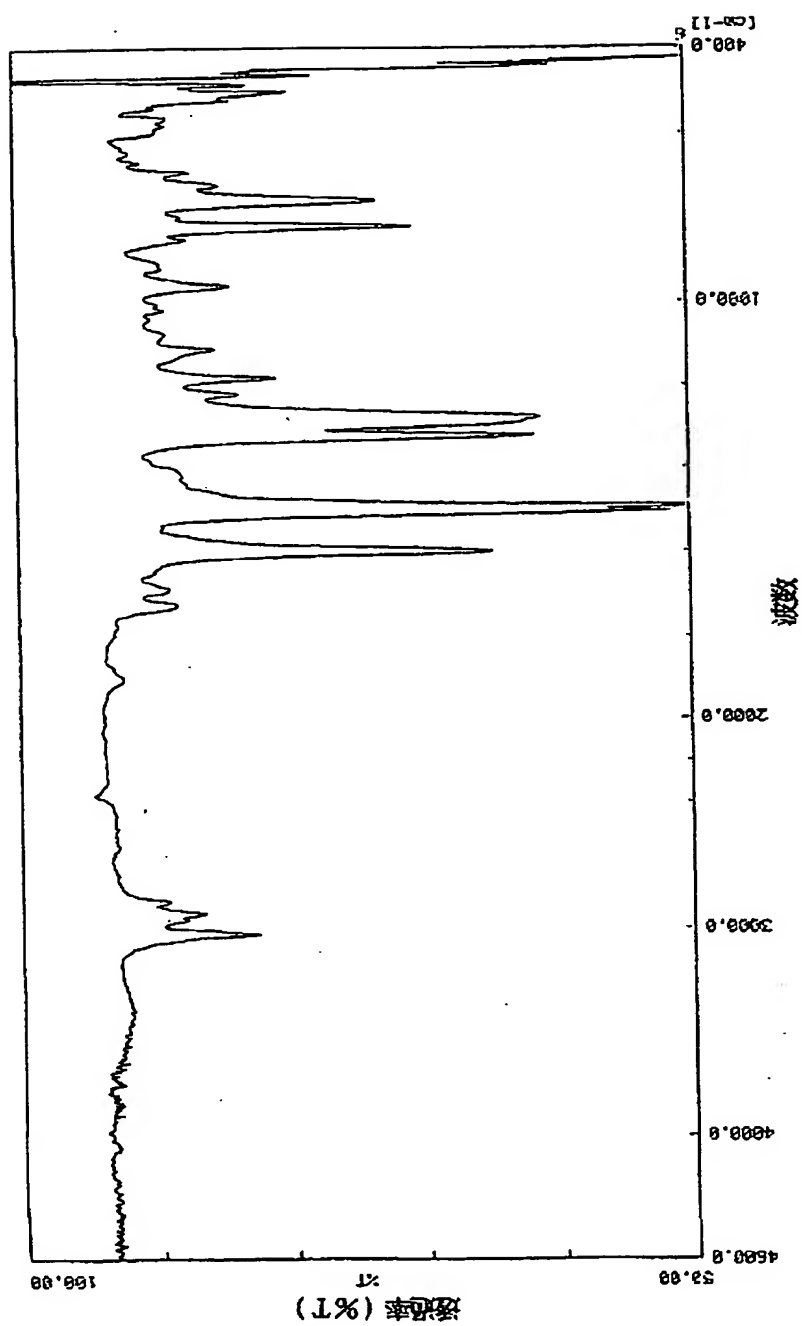
【図 17】



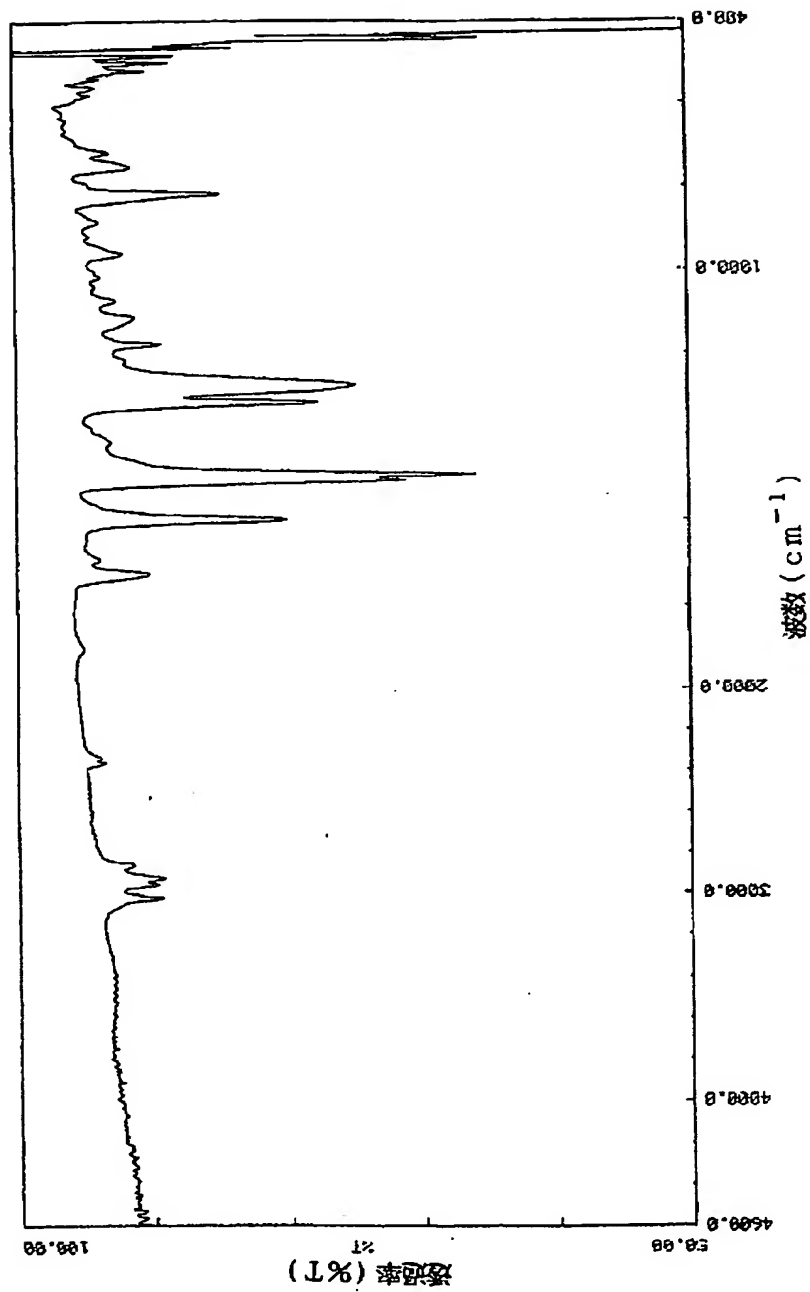
【図 18】



【図13】



【図 16】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 9 K 11/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 9280-4H